

**MATERIAL FOR PREVENTING ADHESION OF ORGANISM**

**Publication number:** JP10306215

**Publication date:** 1998-11-17

**Inventor:** NUMATA MASAFUMI; SUZUKI TARO

**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD

**Classification:**

**- international:** *B05D5/08; C08K3/36; C08L101/00; C09D5/16; C09D5/16; B05D5/08; C08K3/00; C08L101/00; C09D5/16; C09D5/16; (IPC1-7): C09D5/16; C08L101/00; B05D5/08; C08K3/36*

**- European:**

**Application number:** JP19970115692 19970506

**Priority number(s):** JP19970115692 19970506

**Report a data error here**

**Abstract of JP10306215**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a material for preventing adhesion of organisms having a specific contact angle against water, excellent in soil preventing effect for a long time in water, safe to human body and not polluting the environment by blending a hydrophobic material with a biodegradable resin. **SOLUTION:** This material for preventing adhesion of organisms showing 80-180 deg. contact angle of surface thereof against water, is obtained by blending (A) a biodegradable resin e.g. an aliphatic polyester such as a polycaprolactone and a polyamide such a polyglutamic acid with (B) a hydrophobic material (especially preferable, an amorphous silica surface-treated to have hydrophobicity) obtained by coating the surfaces of inorganic particles such as a silica, an alumina, a magnesia or a fluorine-based compound with a silicone, a silane and a paraffin or processing with a suitable treating material, to give a hydrophobic property to the material itself, by 1-90 pts.wt. component (B), preferably 20-60 pts.wt. based on 100 pts.wt. component (A).

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-306215

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 L 101/00  
B 0 5 D 5/08  
C 0 8 K 3/36  
// C 0 9 D 5/16

識別記号

F I  
C 0 8 L 101/00  
B 0 5 D 5/08  
C 0 8 K 3/36  
C 0 9 D 5/16

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-115692

(22) 出願日 平成9年(1997)5月6日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 沼田 雅史

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 鈴木 太郎

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 生物付着防止材

(57) 【要約】

【課題】 水中で長期間防汚効果に優れ、人体に対して安全でかつ環境汚染のない生物付着防止材を提供する。

【解決手段】 生分解性樹脂に疎水性材料が配合された生物付着防止材であって、該生物付着防止材表面の水に対する接触角が80°～180°である生物付着防止材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 生分解性樹脂に疎水性材料が配合された生物付着防止材であって、該生物付着防止材表面の水に対する接触角が $80^{\circ} \sim 180^{\circ}$ であることを特徴とする生物付着防止材。

【請求項2】 前記疎水性材料が疎水性に表面処理された非晶質シリカであることを特徴とする請求項1記載の生物付着防止材。

【請求項3】 生物付着防止材の表面が分解酵素によって分解処理されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の生物付着防止材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水中生物付着防止材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、海中に設置される吸水管、海水に絶えず接するパイプ等にフジツボ、ムラサキガイ等の海洋生物が付着することを防止するための生物付着防止材として金属化合物が用いられてきた。

【0003】このような金属化合物としては、亜酸化銅、有機すず化合物等が知られており、特に有機すず化合物は、強い殺菌力を有しており、長期間にわたって海洋生物を寄せ付けないので、有効な生物付着防止材として広く利用されている。

【0004】しかし、有機すず化合物は毒性が強く、また海水中に放出された場合、微生物による分解が容易に進まず海洋汚染を引き起こし易いので、「日経ビジネズ、1993年4月26日号、P. 53～56」に記載されているように、現在ではその使用に対する法的規制が強まりつつある。

【0005】このような海洋汚染の問題がない有機系水中防汚剤として、例えば、特開昭53-12937号公報、特開昭54-115386号公報、特開昭46-35934号公報には、3-置換イソチアゾリン、トリアジン誘導体等が、開示されている。

【0006】これら有機系水中防汚剤は、常温で粉体であるものが多く、実際に使用するときにはメチルエチルケトン、キシレン等の溶剤に溶かした後、樹脂、可塑性剤、顔料等を加え塗料として用いられる。また、水中での防汚効果を長期間持続するために、厚塗りや、配合量増加等の方法が採られている。

【0007】しかし、厚塗りは、粘度等の塗料物性の限界や作業性等に問題があり、配合量を増加する方法は、防汚剤が単位時間当たり水中で溶出する量が増えるので、初期の防汚効果は向上するものの、長期の防汚効果は得られない等の問題があった。また、配合量を増加する場合、長期的に見て、環境を汚染するという問題点があった。

【0008】また、特開平4-230201号公報に

は、生分解性樹脂単独で生物付着防止効果を有し、さらに生分解性樹脂に防汚活性物質を含有させた水中防汚材料が開示されている。しかしながら、生分解性樹脂単独では付着防止効果が不十分であり、防汚活性物質を含有させた場合、前記防汚活性物質の水中放出による環境汚染の問題点がある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、水中で長期間防汚効果に優れ、人体に対して安全でかつ環境汚染のない生物付着防止材を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】生分解性樹脂に疎水性材料が配合された生物付着防止材であって、該生物付着防止材表面の水に対する接触角が $80^{\circ} \sim 180^{\circ}$ であることを特徴とする生物付着防止材を構成することに存する。

【0011】本発明の、生物付着防止材の水に対する接触角は $80^{\circ} \sim 180^{\circ}$ に制限される。接触角が $80^{\circ}$ 未満では十分な疎水性が付与されないため、防汚効果が不十分となり、 $180^{\circ}$ 以上は原理上ありえない。尚、上記接触角は、図1に示すように、固体表面上に液体が触れると、球状の液滴を生じるが、このときの接触部分の角度 $\theta$ を接触角と呼ぶ。本発明では液体として水を用い、生物付着防止材表面の接触角を測定した。

【0012】本発明で使用される生分解性樹脂としては特に限定されるものではなく、例えば、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート、ポリブチレンスクリネートアジベート等の脂肪族ポリエステル；ポリグルタミン酸、ポリカプロラクタム等のポリアミド；及びこれらの樹脂の共重合体等の従来より公知の生分解性樹脂を用いることができる。これらの生分解性樹脂は単独で用いられてもよく2種類以上が併用されてもよい。

【0013】前記疎水性材料としては特に限定されるものではなく、例えば、下記に示す種々の無機粒子の表面をシリコン、シラン、パラフィン等でコーティングしたり、適当な処理剤で加工して物質自身に疎水性を持たせたものを用いることができる。上記の粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、マグネシア、フッ素系化合物等が挙げられる。

【0014】疎水性材料として、特に疎水性に表面処理された非晶質シリカが好ましい。

【0015】上記非晶質シリカは、一般に含水珪素、湿式シリカ、合成珪酸等と呼ばれ、 $\text{Si}-\text{O}$ の網目構造から成り、一定の結晶構造を持たない非晶質または無定形のシリカである。本発明では、例えば火災加水分解法（アエロジル法）、乾式法、エアロゲル法、湿式法等で製造される合成非晶質シリカ、または天然非晶質シリカなら何れでも良い。また、1次粒子が凝集して2次粒子

【0035】海洋生物の付着性を評価する防汚試験は、以下のように実施した。ろ過海水200mlの入ったビーカー内にタテジマフジツボ100匹を入れ、各実施例及び各比較例の試料を浸漬し、23℃の暗所に静置した。72時間後に取り出し、試料に付着変態したタテジマフジツボの数を調べ、付着阻止効果を判定した。試験は3回繰返し付着率（100匹の内、付着した個数％）を求め、その平均値を表中に示した。

【0036】また、表面接触角は、3点測定画像処理方式の接触角計（協和界面科学社製；CA-X150型）を用いて測定した。付着阻止効果及び表面接触角の結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

		フジツボの付着率 (%)	表面接触角 (度)
実施例	1	8	85
	2	5	90
	3	6	95
	4	8	87
	5	5	110
	6	3	125
	7	2	130
	8	3	128
	9	1	158
比較例	1	75	60
	2	60	70
	3	50	50
	4	83	25

【0038】

【発明の効果】本発明の生物付着防止材は、生分解性樹脂の表面を疎水性にし、更に酵素処理を行うことにより、水に対する接触角が格段に大きくなり、このことが生物の付着を防止しており、初期段階から防汚効果を高めている。また、長期的には、生分解性樹脂が海水中で徐々に分解する事により、わずかでも付着した生物とともに海水中に分解し、常に新しい疎水性表面を保持し、防汚効果を持続させるのである。また、毒物を使用していないので、人体に対して安全でかつ環境汚染のない防汚効果を得ることができる。

【0039】

【図面の簡単な説明】

【図1】接触角を示す概念図である。

【符号の説明】

$\theta$ ：接触角

$\gamma_s$ ：固体の表面張力

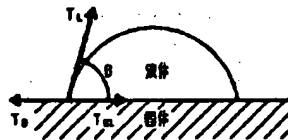
$\gamma_l$ ：液体の表面張力

$\gamma_{sl}$ ：固体と液体の界面張力

20

30

【図1】



となっていることもあるが、これらも本発明で使用できる。

【0016】上記の非晶質シリカの表面を疎水性に処理する方法としては、例えばワックスによるコーティングや適当なシランと非晶質シリカの表面OH基との化学反応等の表面処理法によって表面にアルキル鎖を持たせたものであり、このような方法により、表面のOH基が親水性であることを疎水性にすることができ、特に処理方法は限定されない。一般に市販されている疎水性非晶質シリカの多くは該表面をシリコンオイル、シラン、メチルシリル基等との化学反応によって疎水性にしており、これらを使用しても良い。

【0017】上記疎水性材料の配合量は生分解性樹脂100重量部に対して、1〜90重量部、好ましくは20〜60重量部である。疎水性材料が1重量部未満では疎水性の効果が乏しく、90重量部を超えると該生分解性樹脂とまとまらず一体的な生物付着防止材とすることが難しくなるからである。

【0018】上記生物付着防止材の表面は分解酵素により分解処理が施されてもよい。ここで用いられる分解酵素としては、本発明の生分解性樹脂を分解できる酵素であれば特に制限はなく、例えば、リパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼのようなエステル結合を分解する酵素が使用される。分解酵素を作用させる方法としては、分解酵素を直接作用させる方法、または、分解酵素を菌体外或いは菌体表面に分泌可能な微生物を上記防止材に接触させる方法が用いられる。

【0019】上記生物付着防止材を分解酵素や分解微生物を作用させ、表面処理することにより、防止材表面に疎水性材料を露出させて、初期から付着防止の性能を発揮させることができ、より好ましい。

【0020】

【作用】本発明の、生物付着防止材は、生分解性樹脂の表面に疎水性材料を露出させて、前記樹脂表面を疎水化する事により、水中のフジツボ、ホヤ、藻類等の生物が付着するのを防止する。また、前記樹脂表面が海水中の微生物等により汚染されてくると、疎水性が損なわれ、徐々に生物付着が起こるが、生分解性樹脂の分解により、新しい樹脂表面ができ、再び疎水性材料が露出する事により、生物が付着しにくい状態が再びできあがり、

【0021】

【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0022】(実施例1) 生分解性樹脂として、ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業社製、商品名: プラクセルH7) 100重量部を180℃のプラストミル中で溶融し、疎水性非晶質シリカとして、ジメチルシリコンオイルで表面処理したシリカ(日本アエロジル社

製、商品名: アエロジルRY200S)を20重量部加え、毎分60回転の速度で5分間混練し、その後、熱プレス成形機を用いて厚さ3mmの生物付着防止材を得た。得られた生物付着防止材を5cm×5cmに打ち抜き、試料とした。

【0023】(実施例2) 生分解性樹脂として、脂肪族ポリエステル(昭和電工社製、商品名: ビオノーレ#3010)を使用した以外は、実施例1と同様にして試料を得た。

10 【0024】(実施例3) 生分解性樹脂として、脂肪族ポリエステル(昭和電工社製、商品名: ビオノーレ#1030)を使用した以外は、実施例1と同様にして試料を得た。

【0025】(実施例4) 疎水性非晶質シリカとしてトリメチルシリル基で表面処理したシリカ(日本アエロジル社製、商品名: アエロジルR812)を使用した以外は、実施例2と同様にして試料を得た。

20 【0026】(実施例5) 実施例1の疎水性非晶質シリカの配合割合を50重量部に変更した以外は実施例1と同様にして試料を得た。

【0027】(実施例6) 酵素: *R. arrhizus* lipase (SIGMA社製)を緩衝溶液( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , PH7)で希釈した酵素溶液を作り、界面活性剤(Plysurf, 第一工業製薬社製)1gを純水100mlに溶かした溶液に加え、実施例1で得られた試料をこの溶液中に20時間浸漬し、酵素処理したものを試料とした。

【0028】(実施例7) 実施例2で得られた試料を実施例6と同様に酵素処理して試料を得た。

30 【0029】(実施例8) 実施例3で得られた試料を実施例6と同様に酵素処理して試料を得た。

【0030】(実施例9) 実施例5で得られた試料を実施例6と同様に酵素処理して試料を得た。

【0031】(比較例1) 厚さ3mmのアクリル樹脂板(三菱レーヨン社製、商品名: アクリライトEX)を5cm×5cmに切断したものを試料とした。

【0032】(比較例2) 生分解性樹脂であるポリカプロラクトン(ダイセル化学工業社製、商品名: プラクセルH7)を単独で熱プレス成形機を用いて厚さ3mmのシート状に成形した。得られたシートを5cm×5cmに打ち抜き、試料とした。

【0033】(比較例3) 実施例2で用いた生分解性樹脂である脂肪族ポリエステル(昭和電工社製、商品名: ビオノーレ#3010)を単独で熱プレス成形機を用いて厚さ3mmのシート状に成形した。得られたシートを5cm×5cmに打ち抜き、試料とした。

【0034】(比較例4) 非晶質シリカとして親水性のもの(日本アエロジル社製、商品名: アエロジル200)を使用した以外は、実施例1と同様にして試料を得た。